

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-003707

(43)Date of publication of application : 06.01.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 09-153981

(71)Applicant : MATSUSHITA DENCHI KOGYO
KKNIPPON TELEGR & TELEPH
CORP <NTT>

(22)Date of filing : 11.06.1997

(72)Inventor : HASEGAWA MASAKI

YAMAURA JUNICHI

TSUTSUMI SHUJI

KONDO SHIGEO

YAMAKI JUNICHI

SAKURAI YOJI

MASASHIRO TAKAHISA

SAITO KEIICHI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery with little deterioration in characteristics, even at high temperature storage by using a mono layer lithium - containing composite nitride having hexagonal system crystal structure as the negative active material.

SOLUTION: A lithium - containing composite nitride represented by formula, $\text{Li}_3\text{-XMXN}$ is used as a negative active material. In the formula, M represents and least one transition element selected from among the group comprising Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Cu, and X represents a real number indicated by $0.1 \leq X \leq 0.8$. A nitride containing no lithium oxide and lithium hydroxide, which are impurities, is preferred. The nitride synthesized by having at least one kind of an alloy of lithium and the transition element M and an intermetallic compound of lithium and the transition element M react with nitrogen is referred. By raising the purity of the composite nitride, deterioration of battery characteristics at high temperature storage times can be retarded.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

NOTICES

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The lithium ion conductivity electrolyte made to intervene between a positive electrode, a negative electrode, and two electrodes is provided. the active material of the aforementioned negative electrode -- general formula $\text{Li}_3\text{-XMXN}$ (the inside M of a formula -- Ti and V --) A kind of transition element chosen from the group which consists of Cr, Mn, Fe, Co, nickel, and Cu is expressed at least. the real number X is indicated to be in $0.1 \leq X \leq 0.8$ -- expressing -- the lithium secondary battery which is expressed, and has the hexagonal crystal structure and is characterized by being the lithium content compound nitride of a single phase

[Claim 2] The aforementioned lithium content compound nitride is the alloy of a lithium and a transition element M, and the lithium secondary battery of the intermetallic compound of a lithium and a transition element M according to claim 1 which a kind is made to react with nitrogen and compounds it at least.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This inventions are a lithium secondary battery and a thing especially about the negative electrode.

[0002]

[Description of the Prior Art] The lithium secondary battery which uses a lithium or a lithium compound as a negative electrode has high-energy density by the high voltage. Many researches are done aiming at the further improvement in a performance of this cell. The oxide and chalcogen compounds of transition metals, such as LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFeO_2 and LiNiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_5 , MnO_2 and TiS_2 , and MoS_2 , are proposed as a positive active material of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery until now. On the other hand, various material is examined also about a negative electrode and the carbon material, the aluminium alloy, etc. are put in practical use as a negative-electrode active material of a practical use cell. The negative-electrode material which shows high performance most and is used widely now is a carbon material. However, this material has the problem that the rate of the occupied volume inside a cell becomes large since specific gravity is small as compared with positive-electrode material. Moreover, since it is already put in practical use by the capacity near geometric capacity, it is difficult to attain still larger high-energy density-ization using this negative-electrode material. High-capacity-izing or densification of negative-electrode active material material is indispensable to high-capacity-izing of a future cell.

[0003] On the other hand, the lithium content compound nitride expressed with general formula $\text{Li}_3\text{-XMXN}$ (a kind of transition element chosen from Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, and Cu and X at least show the real number shown in $0.1 \leq X \leq 0.8$ as for the inside M of a formula) has the high capacity far exceeding a carbon material as a negative-electrode active material material for lithium secondary batteries, and is the material which can expect high capacity-ization of a cell. However, since the potential as a negative electrode of a lithium secondary battery becomes more than 1.5V and a cell voltage falls, it is not desirable at $X = 0.8$. Insertion and desorption of a reversible lithium are electrochemically possible for this lithium content compound nitride in a lithium ion conductivity electrolyte, and it has the reversible capacitance (M is 700 or more mAh/g by composition of $X = 0.4$ at Co) far exceeding the low average charge and discharge voltage and the carbon material not more than 1V. Therefore, it thinks as one of the material promising as a negative-electrode active material material for lithium secondary batteries. Conventionally, this lithium content compound nitride mixed transition element powder or the nitride powder of a transition element to the lithium nitride which the metal lithium was made to react with nitrogen and compounded it, and was compounded by heat-treating in nitrogen atmosphere.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although property sufficient in initial capacity or a cycle property was acquired when a cell was produced using the above-mentioned conventional lithium content compound nitride, in elevated-temperature preservation of 45 degrees C or more, it had the fault that big degradation of a cell property took place. This fault is produced even when a cell is produced at elevated-temperature preservation degradation using material with little influence to a positive electrode, the electrolytic solution, and other cell composition members. That is, it is thought that main this problem causes degradation of a lithium content nitride. It is necessary to fully take into consideration using it for a long time in a 45 degrees C - about 60 degrees C temperature environment, or being exposed to the temperature of 80 degrees C or more temporarily as a service condition of a cell, and degradation of the cell property which happens in that case poses a practical big problem. this invention solves such a conventional technical problem, and aims at offering a lithium secondary battery with little degradation of a property at the time of elevated-temperature preservation.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem the lithium secondary battery of this invention as a negative-electrode active material -- general formula $\text{Li}_3\text{-XMXN}$ (it Cr(s) the inside M of a formula -- Ti and V --) the real number as which express at least a kind of transition element chosen from the group which consists of Mn, Fe, Co, nickel, and Cu, and X is indicated to be in $0.1 \leq X \leq 0.8$ -- expressing -- it is expressed, and has the hexagonal crystal structure, and the lithium content compound nitride of a single phase is used Moreover, a kind is used as a raw material at least, and the thing of the intermetallic compound of the alloy of a lithium and a transition element M and a lithium, and a transition element M which was made to carry out the direct reaction of this and the nitrogen, and compounded them is used for a lithium content compound nitride.

[0006]

[Embodiments of the Invention] this invention is expressed with above general formula $\text{Li}_3\text{-XMXN}$ as a negative-electrode active material in the lithium secondary battery which made the lithium ion conductivity electrolyte intervene between a positive electrode and a negative electrode, and has the hexagonal crystal structure, and the lithium content compound nitride which is a single phase is used for it. What does not contain especially the lithium oxide which is an impurity, and a lithium hydroxide in a negative-electrode active material is desirable. Moreover, the lithium content compound nitride expressed with general formula $\text{Li}_3\text{-XMXN}$ of the alloy of a lithium and a transition element M and the intermetallic compound of a lithium and a transition element M which used a kind as the start raw material at least, and this was made to react with nitrogen, and compounded is used for this invention as a negative-electrode active material.

[0007] In the lithium secondary battery using the lithium compound nitride compounded by the conventional method as a negative-electrode active material, a problem is in a preservation property, especially large property degradation had arisen at the time of elevated-temperature preservation. It is thought that this property degradation is the causes with main existence of the impurity contained in $\text{Li}_3\text{-}$

XXNX which is a negative-electrode active material. For this reason, degradation of the cell property at the time of elevated-temperature preservation can be suppressed by having the hexagonal crystal structure and using the lithium content compound nitride which is a single phase as a negative-electrode active material.

[0008] Moreover, in the conventional synthesis method of Li₃-XXNX, since reaction temperature was high, it was in the state where side reaction tends to occur. That is, by this method, since it was easy to be influenced of sublimation by the lithium, control of composition became difficult, and impurities, such as an unreacted object of a minute amount and a side reaction product, were mixing into the compound negative-electrode active material. Since the amount by which this impurity is contained in practice in an active material was a slight amount, detecting in an X-ray diffraction method was an amount with it it is difficult and difficult [to also remove or refine] after composition. Therefore, in order to achieve high grade-ization of Li₃-XXNX, it becomes possible by compounding a lithium compound nitride by the synthetic method of using the intermetallic compound of the alloy of a lithium and a transition element M or a lithium, and a transition element M as a start raw material, and using this compound nitride for a negative-electrode active material a cell property and to improve an elevated-temperature preservation property sharply especially.

[0009]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained in detail.

<<example 1>> this example explains the example which used cobalt as a transition element M. All the working strokes of the processing after the material composition in this example and cell production were performed in nitrogen atmosphere. Moreover, the moisture content in atmosphere was -60 degrees C of dew-points, and oxygen tension was 50 ppm. The lithium-cobalt compound nitride was compounded as follows. First, the lithium-cobalt alloy of a predetermined composition ratio is put into a copper container, and it held at 300 degrees C for 24 hours, and was made to react with nitrogen among nitrogen atmosphere. The compound of the obtained black ash color was ground after the reaction, and lithium-cobalt compound nitride powder was obtained.

[0010] About the lithium-cobalt ratio, it compounded by the mole ratio shown in Table 1. When each compound sample was measured by powder X-ray diffractometry, it was checked that each crystal system serves as the same hexagonal single phase as a lithium nitride (Li₃N). Moreover, the component analysis was performed and it was checked that the lithium-cobalt compound nitride is compoundable. The result is shown in Table 1.

[0011]

[Table 1]

サンプル	Li/Coモル比	リチウム-コバルト複合窒化物の組成
1	2.95/0.05	Li _{2.95} Co _{0.05} N
2	2.9 /0.1	Li _{2.9} Co _{0.1} N
3	2.8 /0.2	Li _{2.8} Co _{0.2} N
4	2.7 /0.3	Li _{2.7} Co _{0.3} N
5	2.6 /0.4	Li _{2.6} Co _{0.4} N
6	2.5 /0.5	Li _{2.5} Co _{0.5} N
7	2.4 /0.6	Li _{2.4} Co _{0.6} N
8	2.3 /0.7	Li _{2.3} Co _{0.7} N
9	2.2 /0.8	Li _{2.2} Co _{0.8} N
10	2.1 /0.6	Li _{2.1} Co _{0.9} N

[0012] Moreover, the lithium-cobalt compound nitride was compounded as a conventional example, using a lithium nitride (Li₃N) and cobalt powder as a start raw material. First, the lithium nitride and cobalt powder of a predetermined composition ratio are put into a copper container, and it held for 8 hours and was made to react at 700 degrees C among nitrogen atmosphere. The compound of the obtained black ash color was ground after the reaction, and lithium-cobalt compound nitride powder was obtained. About the lithium-cobalt ratio, it compounded by the mole ratio shown in Table 2. When each compound sample was measured by powder X-ray diffractometry, in no crystal system, the same diffraction peak by the impurity as a lithium nitride (Li₃N) although it is hexagonal has appeared, and the single phase had become. Moreover, the component analysis was performed and it was checked that the lithium-cobalt compound nitride is compoundable. The result is shown in Table 2.

[0013]

[Table 2]

サンプル	Li / Coモル比	リチウム-コバルト複合窒化物の組成
11	2.95/0.05	$\text{Li}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}$
12	2.9 / 0.1	$\text{Li}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{N}$
13	2.8 / 0.2	$\text{Li}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{N}$
14	2.7 / 0.3	$\text{Li}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{N}$
15	2.6 / 0.4	$\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$
16	2.5 / 0.5	$\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$
17	2.4 / 0.6	$\text{Li}_{2.4}\text{Co}_{0.6}\text{N}$
18	2.3 / 0.7	$\text{Li}_{2.3}\text{Co}_{0.7}\text{N}$
19	2.2 / 0.8	$\text{Li}_{2.2}\text{Co}_{0.8}\text{N}$
20	2.1 / 0.9	$\text{Li}_{2.1}\text{Co}_{0.9}\text{N}$

[0014] Then, the coin type cell of 2016 sizes which used the metal lithium for the counter electrode was produced using each sample compounded by the above-mentioned method, and the property was evaluated. The coin type cell produced the plate as follows first. The poly ethylene tetrafluoride powder as lithium-cobalt compound nitride powder, the end of a carbon powder, and a binder was mixed and kneaded at a rate of the weight ratio 100:25:5. After fully kneading, this mixture was rolled out in the shape of a sheet, this was pierced with a diameter of 13.0mm in the shape of a disk, and it considered as the plate. At that time, the weight of a plate adjusted thickness so that it might be set to 35mg.

[0015] The coin type cell of the structure shown in drawing 1 using the plate produced by the above-mentioned method was produced. This cell was produced in the following procedures. First, it was stuck to the charge collector 6 which formed the above-mentioned plate 5 in the case 4 beforehand by pressure, and the separator 3 which consists of a porosity polyethylene sheet was installed on it. Next, the electrolytic solution which dissolved the 6 fluoride [phosphoric-acid] lithium in the solvent which mixed ethylene carbonate and diethyl carbonate at a rate of a volume ratio 1:1 by the concentration of 1M was poured in in the case. Subsequently, the lithium metal 2 was stuck to the inside by pressure, the obturation board 1 which equipped the periphery section with the obturation ring 7 was combined with the case 4, caulking obturation was carried out with the press machine, and the coin type cell was produced. About the cell produced as mentioned above, constant-current charge and discharge were performed in current density 0.5 mA/cm² and the voltage ranges 0.1V-1.5V, and the property was evaluated. The service capacity of a two-cycle eye is shown in Table 3.

[0016]

[Table 3]

	実施例	従来例
	2サイクル容量(mAh/g)	2サイクル容量(mAh/g)
$\text{Li}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}$	253	227
$\text{Li}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{N}$	435	394
$\text{Li}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{N}$	621	613
$\text{Li}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{N}$	714	710
$\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$	751	751
$\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$	699	695
$\text{Li}_{2.4}\text{Co}_{0.6}\text{N}$	561	550
$\text{Li}_{2.3}\text{Co}_{0.7}\text{N}$	442	428
$\text{Li}_{2.2}\text{Co}_{0.8}\text{N}$	383	357
$\text{Li}_{2.1}\text{Co}_{0.9}\text{N}$	212	204

[0017] In nitride $\text{Li}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}$ and $\text{Li}_{2.1}\text{Co}_{0.9}\text{N}$, the property that capacity is small and desirable was acquired by neither the synthesis method of an example, nor the conventional synthesis method so that clearly from Table 3. Therefore, in $\text{Li}_{3-\text{X}}\text{CoXN}$, it became clear that the active material of the property excellent in composition of $0.1 \leq \text{X} \leq 0.8$ out of range cannot be obtained.

[0018] then, $\text{X} = 0.1$ compounded by the synthesis method of an example, and the conventional method, 0.3, and 0. -- each sample of 4 and 0.5-0.8 was made into the negative-electrode active material, the coin type cell using the cobalt acid lithium as a positive active material was produced, and the property was evaluated. On the occasion of production of these coin type cells, what performed ** lithiation processing for the negative-electrode board produced beforehand electrochemically was used. This is because it is necessary to carry out ** lithiation processing of a positive electrode or a negative electrode (chemical conversion) beforehand, when producing the cell which combined LiCoO_2 of a positive active material with the lithium content compound nitride expressed with formula $\text{Li}_{3-\text{X}}\text{MXN}$ of a negative-electrode active material. In this example, what carried out electrochemical ** lithium processing (chemical conversion) to the negative-electrode active material was used. The chemical conversion constituted the electrochemical cell which used the metal lithium for the counter electrode, and performed it by making it oxidize to upper limit voltage 1.5V by the constant current of current density 0.5

mA/cm².

[0019] Next, the positive electrode which makes a cobalt acid lithium an active material was produced. This positive electrode mixes the poly ethylene tetrafluoride powder as a cobalt acid lithium, the end of a carbon powder, and a binder at a rate of the weight ratio 100:5:5, is fully kneaded, rolls out the obtained mixture in the shape of a sheet, and pierces this with a diameter of 12.5mm in the shape of a disk. Since negative-electrode capacity therefore changed to the amount X of cobalt substitution, each cell adjusted the weight of a positive-electrode board. Specifically, by X= 0.1, by 100mg and X= 0.3, it could be as 170mg in 180mg and X= 0.5, and could be [X= 0.8] 90mg 170mg and X= 0.4.

[0020] The coin type cell of the structure shown in drawing 2 using positive and the negative-electrode board which were produced by the above-mentioned method was produced. The production procedure of this cell is as follows. First, the positive electrode 15 was stuck to the charge collector 16 joined to the case 14 by pressure. Then, the separator 13 which consists of a porosity polyethylene sheet was installed on the positive electrode 15, and the electrolytic solution which dissolved the 6 fluoride [phosphoric-acid] lithium in the solvent which mixed ethylene carbonate and diethyl carbonate at a rate of a volume ratio 1:1 by the concentration of 1M was poured in in the case 14. The negative electrode [finishing / the above-mentioned chemical conversion] 12 was stuck to the charge collector 18 of an inside by pressure, the obturation board 11 which installed the obturation ring 17 in the periphery section was combined with the case 14, caulking obturation was carried out using the press obturation machine, and the coin type cell was produced.

[0021] About the cell produced as mentioned above, constant-current charge and discharge were performed in current density 0.5 mA/cm² and the voltage ranges 0.1V-1.5V, and the property of each cell was evaluated. charge and discharge after saving for three days to the temperature of 85 degrees C in Table 4 in the state of the service capacity of the two-cycle eye of each cell, and charge -- a two-cycle repeat -- ***** -- having had -- service capacity and the capacity maintenance factor to before preservation are shown

[0022]

[Table 4]

	実施例			従来例		
	2サイクル目 容量(mAh)	85℃ 3日 充電保存後		2サイクル目 容量(mAh)	85℃ 3日 充電保存後	
		容量(mAh)	容量維持率(%)		容量(mAh)	容量維持率(%)
Li _{2.9} Co _{0.1} N	11.3	10.6	94	11.2	7.6	68
Li _{2.7} Co _{0.3} N	18.9	18.9	97	18.9	14.0	74
Li _{2.6} Co _{0.4} N	19.8	19.4	98	19.7	15.0	76
Li _{2.5} Co _{0.5} N	18.4	17.7	96	18.3	13.4	73
Li _{2.2} Co _{0.8} N	10.0	9.4	94	9.9	6.3	64

[0023] The result shown in Table 4 shows that the elevated-temperature preservation property of the cell which used the lithium cobalt compound nitride of an example for the negative-electrode active material improves more sharply than the thing using the conventional negative-electrode active material.

[0024] <<example 2>> this example explains the case where X is set to 0.4, using each element of Ti, V, Cr, Mn, Fe, nickel, and Cu as a transition element M of Li₃-XMXN used as a negative-electrode active material. The negative-electrode active material used by this example was compounded as follows. First, the end of a lithium-M (M is Ti, V, Cr, Mn, Fe, nickel, and Cu) alloy powder which is 2.6/0.4 is put into a copper container, and the mole ratio of Li/M held at 300 degrees C for 24 hours, and made it react with nitrogen among nitrogen atmosphere. The compound of the obtained black ash color was ground after the reaction, and lithium-M compound nitride powder was obtained. It was checked that each of each compound samples serves as a single phase by powder X-ray diffractometry. Moreover, as a result of performing a component analysis, it was checked that the nitride of Li_{2.6}Ti_{0.4}N, Li_{2.6}V_{0.4}N, Li_{2.6}Cr_{0.4}N, Li_{2.6}Mn_{0.4}N, Li_{2.6}Fe_{0.4}N, Li_{2.6}Ni_{0.4}N, and Li_{2.6}Cu_{0.4}N is compounded.

[0025] Moreover, for comparison, the lithium-M compound nitride was compounded by having used the conventional synthesis method, i.e., the powder of a lithium nitride (Li₃N) and Metal M, as the start raw material, and the coin type cell was produced using this. In composition of this nitride, using the powder of the various metals M (M:Ti, V, Cr, Mn, Fe, nickel, Cu), except that the composition considered as 2.6/0.4 by the mole ratio of Li/M, it was presupposed that it is the same as that of what is depended on the conventional method of an example 1.

[0026] The coin type cell using the metal lithium was produced like the example 1 using the lithium-M compound nitride compounded as mentioned above, and the property was evaluated. The result showed a capacity almost equivalent to the case where the cobalt of an example 1 is used, even when which metal was used. In addition, even when which transition element of Ti, V, Cr, Mn, Fe, nickel, and Cu was used, the active material of the property which was excellent in composition of 0.1<X<=0.8 out of range in Li₃-XMXN (a kind of metal chosen from the metal group of Ti, V, Cr, Mn, Fe, nickel, and Cu is shown at least by the inside M of a formula) like the case where Co is used was not able to be obtained.

[0027] Next, the coin type cell which makes a cobalt acid lithium a positive active material, and is shown in drawing 2 by making each lithium compound nitride into a negative-electrode active material was produced, and the property was evaluated. The positive electrode and the negative electrode were produced by the same method as an example 1. The negative electrode was set to 35mg and it was made, as for a plate weight, for a positive electrode to be set to 180mg in any case. It saves for three days at 85 degrees C in the state of the service capacity of the two-cycle eye of each cell, and charge, and a capacity maintenance factor [as opposed to before two-cycle repeat ***** service capacity and preservation for charge and discharge] is shown in Table 5 the back.

[0028]

[Table 5]

	実施例			従来例		
	2ヶ月目	85℃ 3日 充電保存後		2ヶ月目	85℃ 3日 充電保存後	
	容量(mAh)	容量(mAh)	容量維持率(%)	容量(mAh)	容量(mAh)	容量維持率(%)
$\text{Li}_{2.6}\text{Ti}_{0.4}\text{N}$	19.3	18.9	98	19.2	14.6	76
$\text{Li}_{2.6}\text{V}_{0.4}\text{N}$	19.4	19.0	98	19.3	14.5	75
$\text{Li}_{2.6}\text{Cr}_{0.4}\text{N}$	19.0	18.6	98	19.0	14.4	76
$\text{Li}_{2.6}\text{Mn}_{0.4}\text{N}$	19.5	19.1	98	19.3	14.7	76
$\text{Li}_{2.6}\text{Fe}_{0.4}\text{N}$	19.6	19.2	98	19.4	14.6	75
$\text{Li}_{2.6}\text{Ni}_{0.4}\text{N}$	18.6	18.2	98	18.6	14.0	75
$\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$	19.5	19.1	98	19.5	14.6	75

[0029] Also in the cell using the lithium-M compound nitride (M is Ti, V, Cr, Mn, Fe, nickel, and Cu) as a negative-electrode active material as shown in Table 5 By the cell which used the lithium-M compound nitride of this invention for the negative-electrode active material, it turns out that the thing using the conventional negative-electrode active material is excelled in the capacity maintenance factor after preservation, and an elevated-temperature preservation property improves sharply like the case where a lithium-cobalt compound nitride is used.

[0030] In addition, in the above-mentioned example, although [the Li/M mole ratio of a lithium-M alloy] it is the same as the composition of a nitride made into the purpose, it is desirable to suppose that it is the same as the composition of a nitride made into the purpose like an example, or to carry out to an overlithium (for an excessive amount to be 15% or less). Moreover, in an example, although reaction temperature was made into 300 degrees C, the temperature of 20 degrees C or more and 600 degrees C or less within the limits is desirable about reaction temperature practically. Reaction temperature of a reaction rate is late at less than 20 degrees C, and this is because change of composition by sublimation of a lithium is large at the temperature exceeding 600 degrees C. Moreover, in an example, although reaction time was made into 24 hours, when sublimation of a reaction rate and a lithium etc. is taken into consideration, it is desirable that they are 6 hours or more and 50 hours or less. Moreover, in an example, although atmosphere of a reaction was made into nitrogen atmosphere, you may be among a mixed atmosphere of inert gas and nitrogen, and a mixed atmosphere of hydrogen and nitrogen. However, in any case, it is desirable that the moisture content in atmosphere is -20 degrees C or less of dew-points, and oxygen tension is 1% or less. Generation of the lithium oxide which is an impurity when not filling the aforementioned conditions with a moisture content or oxygen tension, and a lithium hydroxide increases remarkably, and it is a book.

[0031] Moreover, in an example, although LiCoO_2 was used as a positive active material at the time of cell production, even if it uses the various positive-active-material material for lithium secondary batteries including $\text{LiCo}_1\text{-XNiXO}_2$ ($0 < X \leq 1$), LiMnO_2 and LiFeO_2 , LiMn_2O_4 , MnO_2 and V_2O_5 , Cr_2O_3 , TiS_2 , and MoS_2 grade, the same result can be obtained. However, when using the positive active material which contains the lithium from which it is desorbed at the time of charge including $\text{LiCo}_1\text{-XNiXO}_2$ ($0 < X \leq 1$), LiMnO_2 and LiFeO_2 , and LiMn_2O_4 grade by the initial state, it is necessary to carry out a chemical conversion like the above-mentioned example. Moreover, although the 6 fluoride [phosphoric-acid] lithium was used as an electrolyte salt and the mixed solvent of ethylene carbonate and diethyl carbonate was used as a solvent of the electrolytic solution in the above-mentioned example also about the electrolyte Not as the thing limited to this but as an electrolyte salt, a lithium perchlorate, The electrolyte salt used for lithium secondary batteries including 4 fluoride lithium borate, a 6 fluoride [phosphoric-acid] lithium, and a trifluoromethane sulfonic-acid lithium As a solvent, ethylene carbonate, diethyl carbonate, propylene carbonate, Dimethoxyethane, gamma-butyrolactone, a dioxolane, a tetrahydrofuran, Or the same effect is expected even if it mixes and uses. independent in the solvents of non-proton nature used including lithium secondary batteries, such as a methyl tetrahydrofuran and dimethyl sulfoxide, -- this as a lithium ion conductivity electrolyte The same effect is expected not only a liquid electrolyte but when a solid electrolyte is used.

[0032] Furthermore, in the cell of not only a coin type but a cylindrical and a square shape, an effect is similarly acquired also about the form of a cell. Although the chemical conversion of the lithium content compound nitride which is a negative-electrode active material was carried out in the above-mentioned example also with the chemical conversion before cell production (** lithiation processing), the same effect is acquired even if it carries out the chemical conversion of the positive active material. Moreover, although the electrochemical chemical conversion using the electrochemical cell as the method of a chemical conversion was performed, the same result is expected even when the chemical chemical conversion using the oxidizer etc. is performed to any of a positive electrode and a negative electrode. However, when using the positive active material which does not contain a lithium by initial states including MnO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , TiS_2 , and MoS_2 grade, it is not necessary to compound material of the above chemical conversions or a non-stoichiometric composition.

[0033]

[Effect of the Invention] According to this invention, the nonaqueous electrolyte lithium secondary battery of the high-energy density excellent in the elevated-temperature property can be obtained as mentioned above.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-3707

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

D

4/04

4/04

A

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-153981

(22) 出願日

平成9年(1997) 6月11日

(71) 出願人 592199320

松下電池工業株式会社

大阪府守口市松下町1番1号

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72) 発明者 長谷川 正樹

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

(72) 発明者 山浦 純一

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 $Li_{1-x}M_xN$ (MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuから選ばれた少なくとも一種の遷移元素、 $0.1 \leq x \leq 0.8$) を負極活物質とし、高温保存特性の改善された非水電解質リチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 六方晶の結晶構造を有し、かつ単一相であるリチウム含有複合窒化物を負極活物質に用いる。また、このようなリチウム含有複合窒化物は、リチウムと遷移元素Mの合金およびリチウムと遷移元素Mの金属間化合物の少なくとも一方を原料とし、これを窒化処理して合成することにより得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、負極、および両電極間に介在させたリチウムイオン伝導性電解質を具備し、前記負極の活物質が、一般式 $Li_{1-x}M_xN$ (式中 M は Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、および Cu からなる群より選ばれた少なくとも一種の遷移元素を表し、 X は $0.1 \leq X \leq 0.8$ の範囲で示される実数を表す) で表され、六方晶の結晶構造を有し、かつ単一相のリチウム含有複合窒化物であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記リチウム含有複合窒化物が、リチウムと遷移元素 M の合金、およびリチウムと遷移元素 M の金属間化合物の少なくとも一種を窒素と反応させて合成したものである請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池、特にその負極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウムまたはリチウム化合物を負極とするリチウム二次電池は、高電圧で高エネルギー密度を有する。この電池のさらなる性能向上をめざして、多くの研究が行われている。これまで非水電解質二次電池の正極活物質として、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFeO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 などの遷移金属の酸化物およびカルコゲン化合物が提案されている。一方、負極についても種々の材料が検討され、炭素材料やアルミニウム合金等が実用電池の負極活物質として、実用化されている。現在、最も高性能を示し、広く用いられている負極材料は、炭素材料である。しかし、この材料は、正極材料と比較して比重が小さいため、電池内部での占有体積の割合が大きくなるという問題がある。また、既に理論容量に近い容量で実用化されているから、この負極材料を用いてさらに大幅な高エネルギー密度化を図るのは困難である。今後の電池の高容量化には、負極活物質材料の高容量化もしくは高密度化が必要不可欠となっている。

【0003】 これに対し、一般式 $Li_{1-x}M_xN$ (式中 M は Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu から選ばれる少なくとも一種の遷移元素、 X は $0.1 \leq X \leq 0.8$ の範囲で示される実数を示す) で表されるリチウム含有複合窒化物は、リチウム二次電池用負極活物質材料として炭素材料を大幅に上回る高容量を有しており、電池の高容量化が期待できる材料である。ただし、 $X = 0.8$ ではリチウム二次電池の負極としての電位が $1.5V$ 以上となり、電池電圧が低下してしまうため好ましくない。このリチウム含有複合窒化物は、リチウムイオン伝導性電解質中で電気化学的に可逆的なリチウムの挿入・脱離が可能であり、 $1V$ 以下の低い平均充放電電圧と炭素材料を大きく上回る可逆容量 (M が Co で $X =$

0.4 の組成では $700mAh/g$ 以上) を有している。従って、リチウム二次電池用負極活物質材料として有望な材料の一つとして考えられている。このリチウム含有複合窒化物は、従来、金属リチウムを窒素と反応させるなどして合成した窒化リチウムに、遷移元素粉末または遷移元素の窒化物粉末を混合し、窒素雰囲気中で熱処理することにより合成されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来のリチウム含有複合窒化物を用いて電池を作製した場合、初期容量やサイクル特性では十分な特性が得られるが、 $45^\circ C$ 以上の高温保存では電池特性の大きな劣化が起こるという欠点を有していた。この欠点は、正極や電解液、その他電池構成部材に高温保存劣化に影響の少ない材料を用いて電池を作製した場合でも生じる。すなわち、この問題は、リチウム含有窒化物が劣化の主な原因となっていると考えられる。電池の使用条件として、 $45^\circ C \sim 60^\circ C$ 程度の温度環境で長時間使用することや、一時的に、 $80^\circ C$ 以上の温度にさらされることは十分に考慮しておく必要があり、その際に起こる電池特性の劣化は実用上の大きな問題となる。本発明は、このような従来の課題を解決するものであり、高温保存時においても特性の劣化の少ないリチウム二次電池を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するために本発明のリチウム二次電池は、負極活物質として、一般式 $Li_{1-x}M_xN$ (式中 M は Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、および Cu からなる群より選ばれた少なくとも一種の遷移元素を表し、 X は $0.1 \leq X \leq 0.8$ の範囲で示される実数を表す) で表され、六方晶の結晶構造を有し、かつ単一相のリチウム含有複合窒化物を用いるものである。また、リチウム含有複合窒化物は、リチウムと遷移元素 M の合金およびリチウムと遷移元素 M の金属間化合物の少なくとも一種を原料とし、これと窒素とを直接反応させて合成したものをを用いる。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明は、正極と負極の間にリチウムイオン伝導性電解質を介在させたリチウム二次電池における負極活物質として、前記の一般式 $Li_{1-x}M_xN$ で表され、六方晶の結晶構造を有し、かつ単一相であるリチウム含有複合窒化物を用いるものである。特に、負極活物質には、不純物である酸化リチウム、水酸化リチウムを含有しないものが好ましい。また本発明は、負極活物質として、リチウムと遷移元素 M の合金、およびリチウムと遷移元素 M の金属間化合物の少なくとも一種を出発原料とし、これを窒素と反応させて合成した一般式 $Li_{1-x}M_xN$ で表されるリチウム含有複合窒化物を用いるものである。

【0007】 従来の方法で合成したリチウム複合窒化物

を負極活物質として用いたリチウム二次電池では、保存特性に問題があり、特に高温保存時に大幅な特性劣化が生じていた。この特性劣化は、負極活物質である $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ 中に含まれる不純物の存在が主な原因となっていると考えられる。このため、六方晶の結晶構造を有し、かつ単一相であるリチウム含有複合窒化物を負極活物質として用いることにより高温保存時の電池特性の劣化を抑制することができる。

【0008】また、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ の従来の合成法では、反応温度が高いため副反応が起こりやすい状態であった。すなわち、この方法ではリチウムの昇華の影響を受けやすいために組成の制御が困難となり、合成した負極活物質中に微量の未反応物や副反応生成物等の不純物が混入していた。この不純物は、實際上、活物質中に含まれる量が微量であるため、X線回折法等では検出することが困難であり、また、合成後に除去あるいは精製することも困難な量であった。従って、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ の高純度化をはかるため、リチウムと遷移元素Mの合金、またはリチウムと遷移元素Mの金属間化合物を出発原料とする合成方法によりリチウム複合窒化物を合成し、この複合窒化物を負極活物質に用いることにより、電池特性、特に、高温保存特性を大幅に改善することが可能となる。

【0009】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

《実施例1》本実施例では遷移元素Mとしてコバルトを用いた例について説明する。本実施例における材料合成後の処理および電池作製の作業行程は、全て窒素雰囲気中で行った。また、雰囲気中の水分量は露点 -60°C 、酸素分圧は50ppmであった。リチウム-コバルト複合窒化物は、次のようにして合成した。まず、所定組成比のリチウム-コバルト合金を銅製の容器に入れ、窒素雰囲気中、 300°C で24時間保持し窒素と反応させた。反応後、得られた黒灰色の化合物を粉砕し、リチウム-コバルト複合窒化物粉末を得た。

【0010】リチウム-コバルト比については表1に示すモル比で合成を行った。合成した各サンプルを粉末X*

*線回折法により測定したところ、結晶系はいずれも窒化リチウム(Li_3N)と同じ六方晶の単一相となっていたことが確認された。また、組成分析を行い、リチウム-コバルト複合窒化物が合成できていることが確認された。その結果を表1に示す。

【0011】

【表1】

サンプル	Li/Coモル比	リチウム-コバルト複合窒化物の組成
1	2.95/0.05	$\text{Li}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}$
2	2.9 / 0.1	$\text{Li}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{N}$
3	2.8 / 0.2	$\text{Li}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{N}$
4	2.7 / 0.3	$\text{Li}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{N}$
5	2.6 / 0.4	$\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$
6	2.5 / 0.5	$\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$
7	2.4 / 0.6	$\text{Li}_{2.4}\text{Co}_{0.6}\text{N}$
8	2.3 / 0.7	$\text{Li}_{2.3}\text{Co}_{0.7}\text{N}$
9	2.2 / 0.8	$\text{Li}_{2.2}\text{Co}_{0.8}\text{N}$
10	2.1 / 0.9	$\text{Li}_{2.1}\text{Co}_{0.9}\text{N}$

【0012】また、従来例として窒化リチウム(Li_3N)とコバルト粉末を出発原料として用いリチウム-コバルト複合窒化物を合成した。まず、所定組成比の窒化リチウムとコバルト粉末を銅製の容器に入れ、窒素雰囲気中、 700°C で8時間保持し反応させた。反応後、得られた黒灰色の化合物を粉砕し、リチウム-コバルト複合窒化物粉末を得た。リチウム-コバルト比については表2に示すモル比で合成を行った。合成した各サンプルを粉末X線回折法により測定したところ、結晶系はいずれも窒化リチウム(Li_3N)と同じ六方晶であるが、不純物による回折ピークが現れており、単一相とはなっていなかった。また、組成分析を行い、リチウム-コバルト複合窒化物が合成できていることが確認された。その結果を表2に示す。

【0013】

【表2】

サンプル	Li/Coモル比	リチウム-コバルト複合窒化物の組成
11	2.95/0.05	$\text{Li}_{2.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}$
12	2.9 / 0.1	$\text{Li}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{N}$
13	2.8 / 0.2	$\text{Li}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{N}$
14	2.7 / 0.3	$\text{Li}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{N}$
15	2.6 / 0.4	$\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$
16	2.5 / 0.5	$\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$
17	2.4 / 0.6	$\text{Li}_{2.4}\text{Co}_{0.6}\text{N}$
18	2.3 / 0.7	$\text{Li}_{2.3}\text{Co}_{0.7}\text{N}$
19	2.2 / 0.8	$\text{Li}_{2.2}\text{Co}_{0.8}\text{N}$
20	2.1 / 0.9	$\text{Li}_{2.1}\text{Co}_{0.9}\text{N}$

【0014】続いて、上記の方法で合成した各サンプルを用い、対極に金属リチウムを用いた2016サイズのコイン型電池を作製し、その特性を評価した。コイン型電池は、まず、極板を以下のようにして作製した。リチウム-コバルト複合窒化物粉末、炭素粉末、および結着剤としてのポリ4フッ化エチレン粉末を重量比100:25:5の割合で混合し、練合した。十分に練合した後、この合剤をシート状に圧延し、これを直径13.0 mmの円盤状に打ち抜いて極板とした。その際、極板の重量は35 mgとなるように厚みを調整した。

【0015】上述の方法で作製した極板を用いて図1に示す構造のコイン型電池を作製した。この電池は以下の手順で作製した。まず、前述の極板5をあらかじめケース4に設けた集電体6に圧着し、その上に、多孔質ポリエチレンシートからなるセパレータ3を設置した。次に、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比1:1の割合で混合した溶媒に1 Mの濃度で六フッ化リン酸リチウムを溶解した電解液をケース内に注液した。次いで、内面にリチウム金属2を圧着し、周縁部に封口リング7を装着した封口板1をケース4に組み合わせ、プレス機にてかしめ封口しコイン型電池を作製した。以上のようにして作製した電池について、電流密度0.5 mA/cm²、電圧範囲0.1 V~1.5 Vで定電流充放電を行い特性を評価した。表3に2サイクル目の放電容量を示す。

【0016】

【表3】

	実施例	従来例
	2サイクル目容量(mAh/g)	2サイクル目容量(mAh/g)
Li _{2.95} Co _{0.05} N	253	227
Li _{2.9} Co _{0.1} N	435	394
Li _{2.8} Co _{0.2} N	621	613
Li _{2.7} Co _{0.3} N	714	710
Li _{2.6} Co _{0.4} N	751	751
Li _{2.5} Co _{0.5} N	699	695
Li _{2.4} Co _{0.6} N	561	550
Li _{2.3} Co _{0.7} N	442	428
Li _{2.2} Co _{0.8} N	383	357
Li _{2.1} Co _{0.9} N	212	204

【0017】表3から明らかなように、実施例の合成法、および従来の合成法のいずれによっても窒化物Li_{2.95}Co_{0.05}N、およびLi_{2.1}Co_{0.9}Nでは、容量が小さく好ましい特性は得られなかった。従って、Li_{2.95}Co_{0.05}Nにおいて、0.1 ≤ X ≤ 0.8の範囲外の組成では優れた特性の活物質を得ることができないことが判明した。

【0018】続いて、実施例の合成法、および従来法で*

*合成したX=0.1、0.3、0.4、0.5、0.8の各サンプルを負極活物質とし、コバルト酸リチウムを正極活物質として用いたコイン型電池を作製し、特性を評価した。これらのコイン型電池の作製に際しては、あらかじめ作製した負極板を電気化学的に脱リチウム化処理を行ったものを用いた。これは、負極活物質の式Li_{2-x}M₂Nで表されるリチウム含有複合窒化物と、正極活物質のLiCoO₂を組み合わせた電池を作製する場合、正極、負極のいずれか一方をあらかじめ脱リチウム化処理（化成処理）しておく必要があるためである。本実施例では、負極活物質に対して電気化学的な脱リチウム処理（化成処理）をしたものを用いた。化成処理は、対極に金属リチウムを用いた電気化学セルを構成し、電流密度0.5 mA/cm²の定電流で上限電圧1.5 Vまで酸化させることにより行った。

【0019】次に、コバルト酸リチウムを活物質とする正極を作製した。この正極は、コバルト酸リチウム、炭素粉末、および結着剤としてのポリ4フッ化エチレン粉末を重量比100:5:5の割合で混合し、十分に練合し、得られた合剤をシート状に圧延し、これを直径12.5 mmの円盤状に打ち抜いたものである。正極板の重量は、負極容量がコバルト置換量Xによって変化するため、各電池で調整した。具体的にはX=0.1では100 mg、X=0.3では170 mg、X=0.4では180 mg、X=0.5では170 mg、X=0.8では90 mgとした。

【0020】上述の方法で作製した正、負極板を用いて図2に示す構造のコイン型電池を作製した。この電池の作製手順はつぎのとおりである。まず、ケース14に接合した集電体16に正極15を圧着した。続いて、正極15の上に、多孔質ポリエチレンシートからなるセパレータ13を設置し、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比1:1の割合で混合した溶媒に1 Mの濃度で六フッ化リン酸リチウムを溶解した電解液をケース14内に注液した。前述の化成処理済みの負極12を内面の集電体18に圧着し、周縁部に封口リング17を設置した封口板11をケース14に組み合わせ、プレス封口機を用いかしめ封口してコイン型電池を作製した。

【0021】以上のようにして作製した電池について、電流密度0.5 mA/cm²、電圧範囲0.1 V~1.5 Vで定電流充放電を行い各電池の特性を評価した。表4に各電池の2サイクル目の放電容量、充電状態で85℃の温度に3日間保存した後、充放電を2サイクル繰り返した後得られた放電容量、および保存前に対する容量維持率を示す。

【0022】

【表4】

	実施例			従来例		
	2サイクル目	85℃ 3日 充電後		2サイクル目	85℃ 3日 充電後	
	容量(mAh)	容量(mAh)	容量維持率(%)	容量(mAh)	容量(mAh)	容量維持率(%)
$\text{Li}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{N}$	11.3	10.6	94	11.2	7.6	68
$\text{Li}_{2.7}\text{Co}_{0.3}\text{N}$	18.9	18.3	97	18.9	14.0	74
$\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$	19.8	19.4	98	19.7	15.0	76
$\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$	18.4	17.7	96	18.3	13.4	73
$\text{Li}_{2.2}\text{Co}_{0.8}\text{N}$	10.0	9.4	94	9.9	6.3	64

【0023】表4に示した結果より、実施例のリチウム
一コバルト複合窒化物を負極活物質に用いた電池は、従
来の負極活物質を用いたものよりも、大幅に高温保存特
性が向上することがわかる。

【0024】《実施例2》本実施例では、負極活物質と
して用いる $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ の遷移元素MとしてTi、V、
Cr、Mn、Fe、Ni、Cuの各元素を用い、Xを
0.4とした場合について説明する。本実施例で用いた
負極活物質は以下のようにして合成した。まず、Li/M
のモル比が2.6/0.4であるリチウム-M (Mは
Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu) 合金粉末を
銅製の容器に入れ、窒素雰囲気中、300℃で24時間
保持し窒素と反応させた。反応後、得られた黒灰色の化
合物を粉砕し、リチウム-M複合窒化物粉末を得た。合
成した各サンプルは、いずれも粉末X線回折法により単
一相となっていることが確認された。また、組成分析を
行った結果、 $\text{Li}_{2.6}\text{Ti}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{V}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Cr}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Mn}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Fe}_{0.4}\text{N}$ 、
 $\text{Li}_{2.6}\text{Ni}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ の窒化物が合成さ
れていることが確認された。

【0025】また、比較のため、従来の合成法、すなわ
ち、窒化リチウム(Li_3N)と金属Mの粉末を出発原
料としてリチウム-M複合窒化物を合成し、これを用い
てコイン型電池を作製した。この窒化物の合成において
は、各種金属M (M: Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu)

の粉末を用い、その組成がLi/Mのモル比
で2.6/0.4とした以外は実施例1の従来法による
ものと同様とした。

【0026】以上のようにして合成した、リチウム-M
複合窒化物を用いて実施例1と同様に金属リチウムを用
いたコイン型電池を作製し特性を評価した。結果は、い
ずれの金属を用いた場合でも、実施例1のコバルトを用
いた場合と、ほぼ同等の容量を示した。なお、Ti、
V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cuのいずれの遷移元素
を用いた場合でも、Coを用いた場合と同様に $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$
(式中MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、
Cuの金属群より選ばれる少なくとも一種の金属を示
す)において $0.1 \leq X \leq 0.8$ の範囲外の組成では優
れた特性の活物質を得ることができなかった。

【0027】次に、コバルト酸リチウムを正極活物質と
し、各リチウム複合窒化物を負極活物質として図2に示
すコイン型電池を作製し、特性を評価した。正極および
負極は実施例1と同様の方法で作製した。極板重量はい
ずれの場合も負極が35mg、正極が180mgとなる
ようにした。表5に、各電池の2サイクル目の放電容
量、充電状態で85℃に3日間保存した後、充放電を2サ
イクル繰り返して得られた放電容量、および保存前に対
する容量維持率を示す。

【0028】

【表5】

	実施例			従来例		
	2サイクル目	85℃ 3日 充電後		2サイクル目	85℃ 3日 充電後	
	容量(mAh)	容量(mAh)	容量維持率(%)	容量(mAh)	容量(mAh)	容量維持率(%)
$\text{Li}_{2.6}\text{Ti}_{0.4}\text{N}$	19.3	18.9	98	19.2	14.6	76
$\text{Li}_{2.6}\text{V}_{0.4}\text{N}$	19.4	19.0	98	19.3	14.5	75
$\text{Li}_{2.6}\text{Cr}_{0.4}\text{N}$	19.0	18.6	98	19.0	14.4	76
$\text{Li}_{2.6}\text{Mn}_{0.4}\text{N}$	19.5	19.1	98	19.3	14.7	76
$\text{Li}_{2.6}\text{Fe}_{0.4}\text{N}$	19.6	19.2	98	19.4	14.6	75
$\text{Li}_{2.6}\text{Ni}_{0.4}\text{N}$	18.6	18.2	98	18.6	14.0	75
$\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$	19.5	19.1	98	19.5	14.6	75

【0029】表5に示したように、リチウム-M複合窒
化物 (MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu)
を負極活物質として用いた電池においても、リチウム-
コバルト複合窒化物を用いた場合と同様に、本発明のリ
チウム-M複合窒化物を負極活物質に用いた電池では、
従来の負極活物質を用いたものよりも、保存後の容量維

持率に優れており、大幅に高温保存特性が向上すること
がわかる。

【0030】なお、上記の実施例においては、リチウム
-M合金のLi/Mモル比は目的とする窒化物の組成と
同じとしたが、実施例と同様に目的とする窒化物の組成
と同じとするか、またはリチウム過剰 (過剰量は15%

以下) とすることが好ましい。また、実施例においては、反応温度を 300℃としたが、反応温度については 20℃以上、600℃以下の範囲内の温度が実用上好ましい。これは、反応温度が 20℃未満では反応速度が遅く、600℃を超える温度ではリチウムの昇華による組成の変化が大きいためである。また、実施例においては、反応時間を 24 時間としたが、反応速度およびリチウムの昇華等を考慮すると 6 時間以上、50 時間以下であることが好ましい。また、実施例においては、反応の雰囲気酸素を窒素雰囲気としたが、不活性ガスと窒素の混合雰囲気及び水素と窒素の混合雰囲気中でもよい。ただし、いずれの場合も雰囲気中の水分量は露点 -20℃以下、酸素分圧は 1% 以下であることが好ましい。水分量、酸素分圧のいずれか一方でも前記条件を満たさない場合には、不純物である酸化リチウム、水酸化リチウムの生成が著しく増加し、本発明の効果が得られ難い。

【0031】また、実施例においては、電池作製時の正極活物質として LiCoO_2 を用いたが、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1$)、 LiMnO_2 、 LiFeO_2 、 LiMn_2O_4 、 MnO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 TiS_2 、 MoS_2 等をはじめとする各種リチウム二次電池用正極活物質材料を用いても、同様の結果を得ることができる。ただし、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)、 LiMnO_2 、 LiFeO_2 、 LiMn_2O_4 等をはじめとする、充電時に脱離するリチウムを初期状態で含有する正極活物質を用いる場合には、上記実施例と同様に化成処理する必要がある。また、電解質についても、上記実施例では電解質塩として六フッ化リン酸リチウムを、電解液の溶媒としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒を用いたが、これに限定されるものではなく、電解質塩として過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムをはじめとするリチウム二次電池に用いられる電解質塩を、溶媒としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等をはじめとするリチウム二次電池に用いられる非プロトン性の溶媒を単独または混合して用いても同様の効果が期待され、これはリチウム*

*イオン伝導性電解質として、液体電解質のみならず固体電解質を用いた場合にも同様な効果が期待される。

【0032】さらに、電池の形態についてもコイン型に限らず、円筒型、角型の電池においても同様に効果が得られる。電池作製前の化成処理(脱リチウム化処理)についても、上記実施例では負極活物質であるリチウム含有複合窒化物を化成処理したが、正極活物質を化成処理しても同様の効果が得られる。また、化成処理の方法として電気化学セルを用いた電気化学的化成処理を行ったが、酸化剤等を用いた化学的化成処理を正極、負極のいずれに対して行った場合でも同様の結果が期待される。ただし、 MnO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 TiS_2 、 MoS_2 等をはじめとする初期状態でリチウムを含有しない正極活物質を用いる場合には、上述の様な化成処理や非化学量論組成の材料の合成を行う必要はない。

【0033】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、高温特性に優れた高エネルギー密度の非水電解質リチウム二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

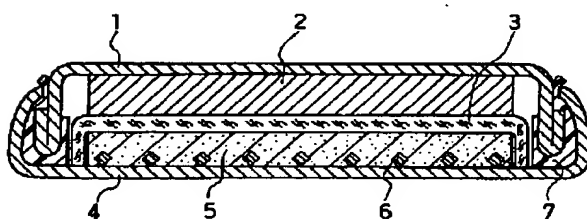
【図1】本発明の一実施例において対極に金属リチウムを用いたコイン型電池の縦断面図である。

【図2】本発明の他の実施例において対極にコバルト酸リチウムを用いたコイン型電池の縦断面図である。

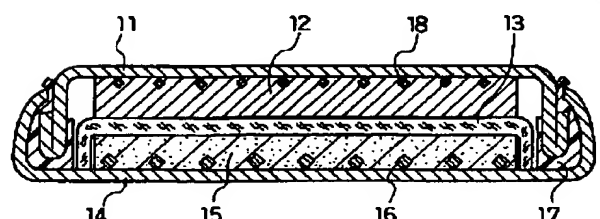
【符号の説明】

- 1 封口板
- 2 金属リチウム対極
- 3 セパレータ
- 4 ケース
- 5 試験極(リチウム複合窒化物)
- 6 集電体
- 7 封口リング
- 11 封口板
- 12 負極
- 13 セパレータ
- 14 ケース
- 15 正極(コバルト酸リチウム)
- 16 正極集電体(リチウム複合窒化物)
- 17 封口リング
- 18 負極集電体

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 堤 修司
大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内
- (72)発明者 近藤 繁雄
大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内
- (72)発明者 山本 準一
東京都新宿区西新宿三丁目19番 2 号 日本電信電話株式会社内

- (72)発明者 櫻井 庸司
東京都新宿区西新宿三丁目19番 2 号 日本電信電話株式会社内
- (72)発明者 正代 尊久
東京都新宿区西新宿三丁目19番 2 号 日本電信電話株式会社内
- (72)発明者 斉藤 景一
東京都新宿区西新宿三丁目19番 2 号 日本電信電話株式会社内